

(The Partial English translation of Japanese Laid-open Patent Publication No. 2004-186320)

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Laid-open patent publication No. 2004-186320

(43) Laid-open publication date: July 2, 2004

(54) Title of the Invention: A silicon film forming composition and solar cell

(21) Japanese Patent Application No. 2002-350155

(22) Filing date: December 2, 2002

(72) Inventors: MATSUKI YASUO, et al.

(71) Applicant: JSR CORPORATION, et al.

(page 2, line 2 to line 9)

[Claim 1]

A silicon film forming composition for solar cells, comprising a high-order silane represented by the following formula, cyclopentasilane, silicon particles having a dangling bond density of  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  or less, and a dispersion medium:  
 $\text{Si}_n\text{X}_m$  (1)

wherein X is a hydrogen atom or halogen atom, n is an integer of 11 or more, and m is (2n-2), 2n or (2n+2).

(page 2, line 22 to line 37)

[claim 6]

The composition according to claim 1 or 2, wherein the high-order silane is obtained by applying radiation including light having a wavelength of 150 to 450 nm to at least one silane compound selected from the group consisting of:

a chain silane compound represented by the following formula (1)-1:

$\text{Si}_i\text{X}_{2i+2}$  (1)-1

wherein X is a hydrogen atom or halogen atom, and i is an integer of 2 to 10,

a cyclic silane compound represented by the following formula (1)-2:

$\text{Si}_j\text{X}_{2j}$  (1)-2

wherein X is a hydrogen atom or halogen atom, and j is an integer of 3 to 10,

and

a cage silane compound represented by the following formula (1)-3:



wherein X is a hydrogen atom or halogen atom, and k is an even number from 6 to 10.

[claim 7]

A method of forming a polycrystal silicon film, comprising the steps of:

applying the composition of claim 1 to a substrate; and treating the obtained coating film by heat and/or light.

(page 4, line 35 to page 5, line 10)

[0019]

Any silicon particles may be used as the above silicon particles if they have the above dangling density. They are polycrystal or monocrystal and preferably have high purity. The silicon particles can be manufactured, for example, by grinding a polycrystal or monocrystal silicon block or formed by collecting powder waste produced at the time of processing silicon. The silicon block or the powder waste which is produced at the time of processing silicon which can be used herein is high-purity i type polycrystal or monocrystal silicon, n type polycrystal or monocrystal silicon, or p type polycrystal or monocrystal silicon.

[0020]

The above i type polycrystal or monocrystal silicon block preferably has high purity, for example, a purity of preferably 99.99 % or more, more preferably 99.9999 % or more.

[0021]

The above n type polycrystal or monocrystal silicon block may be an n type polycrystal or monocrystal silicon block doped with a nitrogen atom, phosphorus atom, arsenic atom or antimony atom.

Out of these doping atoms, a phosphorus atom is preferred. The amount of doping is preferably about  $10^{10}$  to  $10^{21}$  atoms/cm<sup>3</sup>, more preferably  $10^{15}$  to  $10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup>. When the amount of doping falls within the above range, the formed silicon film can be made an n type semiconductor film showing preferred electric properties.

[0022]

The above p type polycrystal or monocrystal silicon block may be a p type polycrystal or monocrystal silicon block doped with a boron atom, aluminum atom or gallium atom. Out of these doping atoms, a boron atom is preferred. The amount of doping is preferably about  $10^{10}$  to  $10^{21}$  atoms/cm<sup>3</sup>, more preferably  $10^{15}$  to  $10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup>. When the amount of doping falls within the above range, the formed silicon film can be made a p type semiconductor film showing preferred electric properties.

(page 7, line 14 to line 27)

[0042]

The disperse medium contained in the silicon film forming composition of the present invention is a medium which disperses the above silicon particles and does not react with the silicon particles. Examples of the medium include hydrocarbon-based solvents such as n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane, decane, dicyclopentane, benzene, toluene, xylene, durene, indene, tetrahydronaphthalene, decahydronaphthalene and squalane; ether-based solvents such as diethyl ether, dipropyl ether, ethylene glycol dimethyl ether, ethylene glycol diethyl ether, ethylene glycol methyl ethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether, diethylene glycol diethyl ether, diethylene glycol methyl ethyl ether, tetrahydrofuran tetrahydropyran, bis(2-methoxyethyl)ether, p-dioxane and tetrahydrofuran; and polar solvents such as propylene carbonate,  $\gamma$ -butyrolactone, N-methyl-2-pyrrolidone, dimethyl formamide and acetonitrile. Out of these, hydrocarbon-based solvents are preferred from the view point of the stability of the solution. These solvents may be used alone or in combination of two or more.

(page 8, line 15 to line 19)

[0050]

As for the removal of the disperse medium, though the natural evaporation of the disperse medium by standing at room temperature may be awaited, the disperse medium can be removed more effectively by heating. When heating is carried out to remove the disperse medium, a suitable heating device such as an oven or hot plate is used to heat the disperse medium generally at about 100 to 300°C for about 1 to 120 minutes.

(page 11, line 48 to page 14, line 31)

[0084]

Example 1

60 g of silicon powders having an average particle diameter of 100 µm obtained by dry grinding a monocrystal silicon block (resistivity of  $2 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ ) and washing the obtained silicon powders with aqua regia and further with hydrofluoric acid having a concentration of 1 % and 340 g of ultrapure water were fed to a bead mill made of silicon nitride and wet ground in a nitrogen atmosphere at 60°C for 50 minutes to obtain silicon fine particles. 8.3 g of a hydrogen fluoride aqueous solution (48 wt% product) and 17.1 g of a nitric acid aqueous solution (70 wt% product) were added to this dispersion, left for 2 hours and filtered, and the obtained filtrate was well rinsed with ultrapure water and dried (the average particle diameter (Median diameter) of the particles after the treatment was 0.97 µm and contained 42 % of particles having a particle diameter of 0.35 to 2 µm. The particle size distribution of the particles is shown in Fig. 1). The dried particles were dispersed into xylene which was deaerated in a nitrogen atmosphere to a concentration of 15 wt%, applied to a quartz substrate with a wire coater and dried at 200°C for 30 minutes to form a film composed of silicon fine particles. Further, the coating solution obtained in Synthesis Example 1 was applied to this coating film with a dip coater, dried at 200°C for 30 minutes

and further baked at 400°C for 30 minutes to connect the silicon fine particles. The thickness of the silicon film obtained as described above was 5.4 μm. When a cross-cut adhesion test was carried out to measure the adhesion of the silicon film, it was excellent at 100/100. It was found by the XRD analysis of this silicon film that this was polycrystal because it showed peaks attributed to (111) at 28.5°, (220) at 47.4°, (311) at 56.3° and (400) at 69.3°. According to the ESCA analysis, a peak attributed to metal Si was observed at 99 eV. When the dangling bonds (to be abbreviated as DB hereinafter) on the surface were counted by ESR measurement, there were  $8.8 \times 10^{16}$  dangling bonds per cm<sup>3</sup>. The resistivity of this silicon film was  $1.5 \times 10^4$  Ωcm. When the photo current and the dark current were measured,  $\sigma_{\text{Dark}} = 5.1 \times 10^{-8}$  S/cm and  $\sigma_{\text{photo}} = 4.4 \times 10^{-5}$  S/cm.

[0085]

#### Example 2

The particle diameter and the DB density obtained when the treatment times with the hydrogen fluoride aqueous solution and the nitric acid aqueous solution were changed after the silicon block was ground with a bead mill made of silicon nitride which was carried out in Example 1 are shown in Table 1.

[0086]

[Table 1]

treatment time	particle diameter (μm)	DB density (DB/cm <sup>3</sup> )
0	0.17	$5.4 \times 10^{18}$
10 minutes	0.169	$4.0 \times 10^{18}$
30 minutes	0.164	$7.5 \times 10^{17}$
1 hour	0.158	$2.1 \times 10^{17}$
2 hours	0.150	$8.8 \times 10^{16}$

[0087]

#### Example 3

A silicon film was formed in the same manner as in Example 1 except that an n type silicon block (resistivity of 0.1 Ωcm) doped with a phosphorus atom at a concentration of  $10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup> was used in place of the monocrystal silicon block used in

Example 1. The thickness of the obtained silicon film was 5.7  $\mu\text{m}$ . When a cross-cut adhesion test was carried out to evaluate the adhesion of the silicon film, it was excellent at 100/100. The resistivity of this silicon film was  $1.5 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ .

[0088]

#### Example 4

A silicon film was formed in the same manner as in Example 1 except that a p type silicon block (resistivity of  $0.5 \Omega\text{cm}$ ) doped with a boron atom at a concentration of  $10^{18} \text{ atoms/cm}^3$  was used in place of the n type silicon block used in Example 3. The thickness of the obtained silicon film was 6.0  $\mu\text{m}$ . When a cross-cut adhesion test was carried out to evaluate the adhesion of the silicon film, it was excellent at 100/100. The resistivity of this silicon film was  $8.1 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ .

[0089]

#### Example 5

A silicon monocrystal ingot (resistivity of  $2 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ ) was dry ground, fed to a bead mill made of silicon nitride to be wet ground in a nitrogen atmosphere, washed with a hydrogen fluoride aqueous solution and a nitric acid aqueous solution and dried, and xylene was added to the silicon monocrystal fine particles to obtain a xylene dispersion of silicon fine particles having an average particle diameter of 0.15  $\mu\text{m}$ . This dispersion was applied to a glass substrate with a wire coater in a nitrogen atmosphere and dried at  $200^\circ\text{C}$  for 30 minutes to obtain a film composed of silicon fine particles. An XeCl excimer laser beam having a wavelength of 308 nm was applied to this silicon film at  $3,700 \text{ J/m}^2$  to fusion bond the silicon fine particles. The thickness of the silicon film after the application of the laser beam was 5.0  $\mu\text{m}$ . When a cross-cut adhesion test was carried out to evaluate the adhesion of the film, it was excellent at 100/100. The resistivity of this silicon film was  $1.5 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ .

[0090]

#### Example 6

Silicon fine particles were fusion bonded by applying light

having a pulse width of 0.5 ms from a flash lamp including xenon gas at 300,000 J/m<sup>2</sup> in place of the XeCl excimer laser in Example 4. The thickness of the silicon film after the application of a laser beam was 5.5 μm. When a cross-cut adhesion test was carried out to evaluate the adhesion of the film, it was excellent at 100/100. The resistivity of this silicon film was 1.0 × 10<sup>2</sup> Ωcm.

[0091]

#### Example 7

An n type crystal silicon film, an i type crystal silicon film and an n type silicon film were formed on a substrate having 0.5 μm of Ag and 0.05 μm of ZnO which were deposited as a reflection layer on the rear surface of a 1 mm-thick glass substrate by sputtering in the same manner as in Example 1.

[0092]

The p layer, the i layer and the n layer were formed under the same conditions as in Example 1 except that silicon fine particles shown in Table 2 were etched for 2 hours and the dip coating conditions were changed according to the respective set film thickness. The silicon particles used for the formation of the p layer and the n layer were particles formed under the same conditions as the silicon particles used to form the i layer, from which particles having a diameter of 0.05 μm or more were removed.

[0093]

When the thicknesses of the sections after film formation were measured, the average thickness of the p layer was 0.1 μm, the average thickness of the i layer was 5 μm, and the average thickness of the n layer was 0.1 μm. The silicon fine particles used to form the i layer contained 42 % of particles having a diameter of 0.35 to 2 μm.

[0094]

[Table 2]

	particle diameter ( $\mu\text{m}$ )	Concentration of impurity dope ( $\text{cm}^{-3}$ )
p layer	<0.05	$8.6 \times 10^{20}$
i layer	0.17	None
n layer	<0.05	$5.3 \times 10^{20}$

[0095]

Then, a solar cell was manufactured by forming an ITO film having a thickness of 0.1  $\mu\text{m}$  as a transparent conductive film on the input side and an Ag comb electrode having a thickness of 0.5  $\mu\text{m}$  as a collector electrode by sputtering.

The electric properties of the obtained solar cell were  $I_{\text{SC}} = 25.2 \text{ mA}$ ,  $V_{\text{OC}} = 0.55 \text{ V}$ , F.F. = 0.73 and eff. = 10.1 %.

[0096]

Example 8

Liquid nitrogen was injected into a stainless steel jar, and a monocrystal silicon block (resistivity of 2  $\text{K}\Omega\text{cm}$ ) was ground with a stainless steel bar in the jar. After it was fully ground, the ground product was sifted with a stainless steel sift in a nitrogen atmosphere. The particle diameter and DB density of the obtained silicon fine particles are shown in Table 3.

[0097]

[Table 3]

particle diameter ( $\mu\text{m}$ )	DB density ( $\text{DB}/\text{cm}^3$ )
30 to 100	$7.9 \times 10^{15}$
10 to 30	$9.7 \times 10^{15}$
<10	$2.1 \times 10^{16}$

[0098]

16 g of the above silicon particles having a particle diameter of less than 10  $\mu\text{m}$  were dispersed in 84 g of xylene which was dehydrated and deaerated, and 15 g of the xylene-soluble silane solution obtained in Synthesis Example 1 was added to prepare

a coating solution. This coating solution was applied to an N type silicon substrate having a resistivity of  $0.1 \Omega\text{cm}$  from which a natural oxide film was removed with 0.1 % hydrofluoric acid in a nitrogen atmosphere with a wire coater to a thickness of  $10 \mu\text{m}$  and heated at  $150^\circ\text{C}$  for 30 minutes and further at  $300^\circ\text{C}$  for 1 hour to bond the silicon particles. A silicon film doped with boron was formed on the coating film of the substrate by plasma CVD using silane gas and boron gas to manufacture an n-i-p type solar cell. When pseudo-sunlight having an AM of 1.5 ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) was applied to the obtained cell to evaluate the characteristic properties of the solar cell, it had an open voltage of 0.48 V, a short-circuit current of  $18 \text{ mA/cm}^2$ , a fill factor of 0.35 and a conversion efficiency of 3.5 %.

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-186320

(P2004-186320A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
**H01L 31/04**  
**C01B 33/12**  
**C09D 1/00**  
**H01L 21/20**  
**H01L 21/208**

F I  
**H01L 31/04**  
**C01B 33/12**  
**C09D 1/00**  
**H01L 21/20**  
**H01L 21/208**

X  
**4 G 072**  
C  
**4 J 038**  
**5 F 051**  
**5 F 052**  
Z  
**5 F 053**

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号  
(22) 出願日

特願2002-350155 (P2002-350155)  
平成14年12月2日 (2002.12.2)

(71) 出願人 000004178  
J S R 株式会社  
東京都中央区築地五丁目6番10号  
(71) 出願人 000005049  
シャープ株式会社  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  
597114270  
(71) 出願人 100080609  
株式会社国際基盤材料研究所  
神奈川県川崎市川崎区南渡田町1番1号  
(74) 代理人 100080609  
弁理士 大島 正孝  
(72) 発明者 松木 安生  
東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シリコン膜形成用組成物および太陽電池

## (57) 【要約】

【課題】所望の膜厚を有する、太陽電池用の多結晶シリコン膜を効率的且つ簡便に形成するための組成物、多結晶シリコン膜の製造法および太陽電池を提供すること。

## 【解決手段】下記式

$$S_{i_n} X_m \dots \quad (1)$$

ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、nは1以上の中数でありそしてmは $(2n - 2)$ 、 $2n$ または $(2n + 2)$ である、  
で表される高次シラン、シクロペンタシラン、ダングリングボンド密度が $1 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^3$ 以下であるシリコン粒子および分散媒を含有する太陽電池用シリコン膜形成用組成物、この組成物の塗膜を加熱、光照射して多結晶シリコン膜を製造する方法並びに多結晶シリコン膜を含む太陽電池。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

下記式



ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、nは1以上以上の整数でありそしてmは $(2n - 2)$ 、 $2n$ または $(2n + 2)$ である、

で表される高次シラン、シクロベントシラン、ダングリングボンド密度が $1 \times 10^{-1}$ 個/ $\text{cm}^3$ 以下であるシリコン粒子および分散媒を含有することを特徴とする太陽電池用シリコン膜形成用組成物。

**【請求項 2】**

10

上記シリコン粒子が予め表面エッチング除去された結晶性シリコン粒子である請求項1に記載の組成物。

**【請求項 3】**

上記シリコン粒子が結晶性シリコン塊を液体窒素中で粉碎したものである請求項1または2に記載の組成物。

**【請求項 4】**

上記シリコン粒子の粒子径が $0.35 \sim 2 \mu\text{m}$ のものを含む請求項1または2に記載の組成物。

**【請求項 5】**

上記シリコン粒子がI-II族もしくはV族の原子を $10^{+0} \sim 10^{-2}$  atom/ $\text{cm}^3$ 含有する請求項1または2に記載の組成物。

**【請求項 6】**

上記高次シランが、下記式(1)～1



ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子でありそしてiは2～10の整数である、  
で表される鎖状シラン化合物、下記式(1)～2



ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子でありそしてjは3～10の整数である、  
で表される環状シラン化合物 および下記式(1)～3



30

ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子でありそしてkは6～10の偶数である、  
で表されるかご状シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物に  
、 $150 \sim 450 \text{ nm}$ の波長の光を含む放射線を照射して得られる請求項1または2に記載の組成物。

**【請求項 7】**

基体上に、(a) 請求項1に記載の組成物を塗布し、次いで得られた塗膜を熱および/または光で処理することを特徴とする、多結晶シリコン膜の形成方法。

**【請求項 8】**

請求項7に記載の方法で形成された多結晶シリコン膜の少なくとも一層を太陽電池セル内に含むことを特徴とする太陽電池。

40

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明はシリコン膜形成用組成物および太陽電池に関する。さらに詳しくは、特定のシリコン粒子を含有するシリコン膜形成用組成物およびその組成物を用いて製造した多結晶シリコン膜を備えた太陽電池に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来、太陽電池の製造等に用いられるアモルファスシリコン膜や多結晶シリコン膜の形成方法としては、モノシランガスやジシランガスの熱CVD (Chemical Vapo

50

r Deposition) 法、プラズマ CVD 法あるいは光 CVD 法等が利用されている。一般的にはポリシリコン膜の形成には熱 CVD 法 (J. Vac. Sci. Technol., 14 卷 1082 頁 (1977 年) 参照) が、またアモルファスシリコン膜の形成にはプラズマ CVD 法 (Solid State Com., 17 卷 1193 頁 (1975 年) 参照) が広く用いられている。

#### 【0003】

しかし、これらの CVD 法によるシリコン膜の形成においては、(i) 気相反応を用いるため気相でシリコン粒子の副生による装置の汚染や異物の発生が生じ、生産歩留まりが低い、(ii) 原料がガス状であるため表面に凹凸のある基板上には均一膜厚のものが得られにくい、(iii) 膜の形成速度が遅いため生産性が低い、(iv) プラズマ CVD 法においては複雑で高価な高周波発生装置や真空装置などが必要である、などの問題があり更なる改良が待たれていた。

#### 【0004】

また、材料面では毒性、反応性の高いガス状の水素化ケイ素を用いるため取り扱いに難点があるのみでなく、ガス状であるため密閉状の真空装置が必要である。一般にこれらの装置は大掛かりなもので装置自体が高価であるのみならず、真空系やプラズマ系に多大のエネルギーを消費するため製品のコスト高につながっている。

#### 【0005】

近年、これに対して真空系を使わずに液体状の水素化ケイ素を塗布する方法が提案されている。特開平 1-29661 号公報には冷却した基板上にガス状の原料を液体化して吸着させ、化学的に活性な原子状の水素と反応させてシリコン系の薄膜を形成する方法が開示されている。この方法には、原料の水素化ケイ素について気化と冷却を続けて行うため複雑な装置が必要になるのみならず、膜厚の制御が困難であるという問題がある。

#### 【0006】

また、特開平 7-267621 号公報には、低分子量の液体状水素化ケイ素を基板に塗布する方法が開示されている。この方法は系が不安定なために取り扱いに難点があるとともに、水素化ケイ素を液体状で使用するため、大面積基板に応用する場合に均一膜厚を得るのが困難である。

#### 【0007】

一方、固体状の水素化ケイ素ポリマーの例が英国特許 G B - 2077710 A に報告されている。この方法では溶媒に不溶なポリマーを使用しているためコーティング法によって膜を形成することはできない。

#### 【0008】

さらに、太陽電池などに用いるための多結晶シリコン膜の製造は、上記のとおり、モノシリランガスやジシリランガスを原料とした熱 CVD 法によるか、またはプラズマ CVD 法等により先ずアモルファスシリコン膜を形成し、次いでレーザーアニールや水素プラズマ処理等で多結晶シリコン膜に変換する方法によるのが主流であるが、このような熱またはプラズマ CVD 法を利用するシリコン膜の形成においては、前記 (i) ~ (iv) などの問題がある。

#### 【0009】

太陽電池の効率を高めるためには、まず結晶表面での光の反射ロスを低く押さえ、入射する光を有効に太陽電池に閉じこめる必要がある。その技術には、例えばテクスチャ構造による方法や反射防止膜形成による方法が一般的である。しかしながら、テクスチャ構造は単結晶膜に関しては比較的容易であるものの、多結晶シリコンウェハに均一にテクスチャ面を形成して反射ロスを低く押さえることは難しい。また、反射防止膜を形成し、光の干渉作用により反射ロスを低く押さえる方法は、CVD 法により酸化チタン膜や窒化シリコン膜を形成しなければならず、効果を高めるためには多層構造にする必要があるので複雑で高価な高周波発生装置や真空装置が必要になるなどの問題がある。

#### 【0010】

#### 【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、上記の如き従来技術の欠点を解消して、所望の膜厚を有する、太陽電池用の多結晶シリコン膜を効率的且つ簡便に形成するための組成物を提供することにある。

#### 【001-1】

本発明の他の目的は、本発明の上記組成物から多結晶シリコン膜を形成する方法を提供することにある。

#### 【001-2】

本発明のさらには他の目的は、上記多結晶シリコン膜を備えた太陽電池を提供することにある。

#### 【001-3】

本発明のさらには他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

10

#### 【001-4】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、下記式



ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、nは1以上の大整数でありそしてmは $(2n - 2)$ 、 $2n$ または $(2n + 2)$ である。

で表される高次シラン、シクロペンタシラン、ダングリングボンド密度が $1 \times 10^{-7}$ 個/ $\text{cm}^3$ 以下であるシリコン粒子および分散媒を含有することを特徴とする太陽電池用シリコン膜形成用組成物によって達成される。

#### 【001-5】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、基体上に、(a) 本発明の上記組成物を塗布し次いで得られた塗膜を熱および/または光で処理することを特徴とする、多結晶シリコン膜の形成方法によって達成される。

20

#### 【001-6】

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、本発明の上記形成方法で形成された多結晶シリコン膜の少なくとも一層を太陽電池セル内に含むことを特徴とする太陽電池によって達成される。

#### 【001-7】

##### 【発明の好ましい実施形態】

以下、本発明について詳細に説明する。先ず、太陽電池用シリコン膜形成用組成物について説明する。

30

#### 【001-8】

本発明の組成物は、式(1)で表される高次シラン、シクロペンタシラン、ダングリングボンド密度が $1 \times 10^{-7}$ 個/ $\text{cm}^3$ 以下であるシリコン粒子および分散媒を含有する。

#### 【001-9】

上記シリコン粒子としては、上記ダングリング密度を有する限りどのようなものでも使用できるが、多結晶または単結晶であり、かつ高純度であることが好ましい。このようなシリコン粒子は、例えば多結晶または単結晶シリコン塊を粉碎処理することにより製造することもできるし、シリコン加工時に発生する粉体廃棄物を収集することにより形成することもできる。ここで使用できるシリコン塊、もしくはシリコン加工時に発生する粉体廃棄物としては、高純度の*i*型多結晶もしくは単結晶シリコン、*n*型多結晶もしくは単結晶シリコンおよび

型多結晶もしくは単結晶シリコンを挙げることができる。

40

#### 【002-0】

上記の*i*型多結晶もしくは単結晶シリコン塊は高純度であることが好ましく、例えば純度99.99%以上のもの、さらに好ましくは純度99.999%以上であることが好ましい。

#### 【002-1】

また上記*n*型多結晶もしくは単結晶シリコン塊としては、例えば窒素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子をドープしたものであることができる。これらのドープ原子のうち、リン原子が好ましい。ドープ量は、好ましくは $10^{10} \sim 10^{21}$  atom/ $\text{cm}^3$

50

程度であり、より好ましくは $10^{15} \sim 10^{20}$  atom/cm<sup>3</sup>である。この範囲のドープ量とすることで、形成されるシリコン膜を好適な電気特性を示すn型の半導体膜とすることができる。

#### 【0022】

上記p型多結晶もしくは単結晶シリコン塊としては、例えばホウ素原子、アルミニウム原子、ガリウム原子をドープしたものであることができる。これらのドープ原子のうち、ホウ素原子が好ましい。ドープ量は、好ましくは $10^{10} \sim 10^{21}$  atom/cm<sup>3</sup>程度であり、より好ましくは $10^{15} \sim 10^{20}$  atom/cm<sup>3</sup>である。この範囲のドープ量とすることで、形成されるシリコン膜を好適な電気特性を示すp型の半導体膜とすることができます。

10

#### 【0023】

上記の如き多結晶もしくは単結晶シリコン塊を粉碎する際には、乾式粉碎または湿式粉碎のいずれの方法をとってもよい。乾式粉碎で適当な大きさまで予備粉碎した後、さらに本発明のシリコン膜形成用組成物に含有されるべき分散媒を使用して湿式粉碎する方法をとれば、粉碎処理終了後にそのまま本発明のシリコン膜形成用組成物の製造に使用することができ、便利である。

#### 【0024】

上記乾式粉碎は、例えばチップクラッシャー、ハンマークラッシャー、カッターミル等を用いて、公知の方法で実施することができる。また、粉碎するときの温度は特に制限なく、例えば-200°C～500°Cの範囲で行うことができる。液体窒素中で粉碎すると表面状態を均一に粉碎できる点および得られるシリコン微粒子のダングリングボンド密度が小さくなる点で好ましい。

20

#### 【0025】

また、上記湿式粉碎は、例えばビーズミル、ボールミル、高圧液液衝突型ミル等を用いて、公知の方法で実施することができる。湿式粉碎の際に使用する媒体としては、後述の本発明の組成物に含有されるべき分散媒を使用することができる。なお、シリコン粒子の粒径は、本発明のシリコン膜形成用組成物に含有するのに好ましい粒径に調整することができる。また、シリコン粒子の形状としては特に限定されず、球状、鱗片状、立方形状、不定形状等任意の形状のものであることができる。

30

#### 【0026】

上記湿式粉碎もしくは合成の後に、粒子を適当な処理に付すことで、粒子の表面をSiX<sub>1</sub>（X=水素原子またはハロゲン原子であり好ましくは水素原子、1=1～3）にすることができる。処理法としては、例えばフッ化水素水溶液やフッ化アンモニウム水溶液を用いた電気的、化学的もしくは光化学的条件下でのフッ化水素処理法や、また、RCA洗浄法（RCA Review, 1970 (Jun), p 187参照）や、王水、硝酸等の適宜の洗浄剤を使用した洗浄法を採用することができる。これらの洗浄法は組み合わせて使用することもできる。洗浄工程を行うことで粉碎時に発生したシリコン粒子の表面に形成された酸化シリコンの層を除去することができる。これによって本発明の組成物に含有されるシリコン粒子をより高純度とすることができるほか、太陽電池特性を劣化させるダングリングボンドを低減することができる。なお、シリコン粒子の粒径は、本発明のシリコン膜形成用組成物に含有するのに好ましい粒径に調整することができる。

40

#### 【0027】

一般に、ダングリングボンド密度が大きいままでは、キャリアの再結合が多く、太陽電池用途として不向きである。さらに、本発明者の研究によれば、太陽電池用途としてはダングリングボンド密度が $1 \times 10^{17}$  個/cm<sup>3</sup>以下であることが必要であることが判明した。ところで、シリコンを粉碎するとダングリングボンドは増加し、粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるまで粉碎を行うと、そのダングリングボンド密度は $1 \times 10^{18}$  個/cm<sup>3</sup>以上、多いときは $1 \times 10^{19}$  個/cm<sup>3</sup>以上になることがある。さらに、粉碎時に発生するシリコン粒子のダングリングボンドは該粒子の表面のみの存在しているわけではなく、粒子表面付近の内部にも存在していることが判明した。ダングリングボンドを所望の値まで減じ

50

るためには粒子表面を上記に記載した上うな方法で除去することが有効であることがわかった。例えば、フッ化水素酸と硝酸の混合水溶液を用いた処理を行うことで表面のダングリングボンドを含む層を効率よく除去することができる、その結果シリコン粒子のダングリングボンドを $1 \cdot 10^{17}$  個/ $\text{cm}^3$  以下にすることができる。酸の濃度を調節することでシリコン表面の除去速度、効率を制御することができる。フッ化水素酸の濃度は例えば 0.001 ~ 4.0 重量%、好ましくは 0.01 ~ 1.0 重量%、さらに好ましくは 0.01 ~ 5 重量% である。また硝酸の濃度は例えば 0.001 ~ 7.0 重量%、好ましくは 0.01 ~ 3.0 重量%、さらに好ましくは 0.01 ~ 1.5 重量% である。酸の濃度がこの範囲を超えるような濃度の場合は洗浄する粒子の浸食が早すぎるため好ましくない。また、この範囲を超えて薄い場合は表面処理に時間がかかりすぎるため好ましくない。

## 【0028】

本発明のシリコン膜形成用組成物に含有されるべきシリコン粒子の粒径は、均一な空隙のないシリコン膜を形成するためにも、目標とする膜厚以下であり、好ましくは膜厚の 1 / 10 以下である。例えば 0.01 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 0.1 ~ 100  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$  である。粒子の粒径がこの範囲を超えて大きくなるような場合は、均一なシリコン膜が成膜できないため好ましくない。この範囲を超えて小さい場合は結晶粒界での再結合が多くなる他、後の処理が行いにくくなるため好ましくない。

## 【0029】

本発明のシリコン膜形成用組成物に含有される高次シランは、下記式(1)で表される。

## 【0030】



ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、nは1以上の大整数でありそしてmは $(2n - 2)$ 、 $2n$ または $(2n + 2)$ の大整数である。

## 【0031】

上記式(1)中のXのハロゲン原子としては、例えばフッ素、塩素および臭素を挙げることができる。

## 【0032】

上記高次シラン化合物は、例えば下記式(1)-1

## 【0033】



ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子でありそしてiは2~10の大整数である、で表される鎖状シラン化合物、下記式(1)-2

## 【0034】



ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子でありそしてjは3~10の大整数である、で表される環状シラン化合物 および下記式(1)-3

## 【0035】



ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子でありそしてkは6~10の偶数である、で表されるかご状シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物に、150~450 nmの波長の光を含む放射線を照射して得られる。

## 【0036】

なお、「かご状」とは、プリズマン骨格、キューパン骨格、5角柱型骨格等を含むものを意味する。

## 【0037】

このようなシラン化合物としては、例えばシクロペンタシラン、シクロヘキサシランおよびシリルシクロペンタシランよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が特に好ましい。

## 【0038】

これらのシラン化合物は、ジフェニルジクロロシランから製造されるデカフェニルシクロ

10

20

30

40

50

ペンタシランおよびドデカフェニルシクロペンタシランを経て製造することができる。

**【0039】**

これらのシラン化合物は単独あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

**【0040】**

上記の如きシラン化合物に照射する放射線としては、例えば低圧、高圧水銀灯の他、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザなどを光源とした光照射により実施することができる。これらの光源としては、好ましくは10～5,000Wの出力のものが用いられる。通常100～1,000Wで十分である。

10

**【0041】**

本発明の組成物には、さらに、シクロペンタシランが用いられる。上記高次シラン化合物はこのシクロペンタシランを含む溶媒に溶解した溶液として用いるのが好ましい。

**【0042】**

本発明のシリコン膜形成用組成物に含有される分散媒としては、上記のシリコン粒子を分散しかつシリコン粒子と反応しないものが用いられる。例えば、n-ペントン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、デカン、ジシクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワランなどの炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフランテトラヒドロピラン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、p-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；およびプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなどの極性溶媒を挙げることができる。これらのうち、該溶液の安定性の点で炭化水素系溶媒が好ましい。これらの溶媒は、単独あるいは2種以上の混合物としても使用できる。

20

**【0043】**

本発明のシリコン膜形成用組成物には、本発明の目的と機能を損なわない範囲で必要に応じてさらに界面活性剤を添加することができる。このような界面活性剤は、カチオン系、アニオン系、両イオン系または非イオン系であることができる。このうち、非イオン系界面活性剤は、組成物の塗布対象物への濡れ性を良好化し、塗布した膜のレベルリング性を改良し、塗膜のぶつぶつの発生、ゆず肌の発生などの防止に役立つ点で好ましく使用できる。

30

**【0044】**

本発明のシリコン膜形成用組成物は、高次シラン、シクロペンタシラン、シリコン粒子および分散媒を、それらの合計に基づいて、高次シランは好ましくは1～50重量%、より好ましくは1～30重量%、シクロペンタシランは好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.1～10重量%、シリコン粒子は好ましくは1～60重量%、より好ましくは5～40重量%および分散媒は好ましくは10～90重量%、より好ましくは40～90重量%含有する。

40

**【0045】**

次に本発明のシリコン膜の形成方法について説明する。

**【0046】**

本発明のシリコン膜の形成方法は、例えば基体上に本発明の上記組成物を塗布し次いで得られた塗膜を熱および／または光で処理する方法である。

**【0047】**

基板の材質の具体例としては、ガラス、金属、プラスチック、セラミックスなどを挙げることができる。ガラスとしては、例えば石英ガラス、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラス、鉛ガラス、ランタン系ガラス等が使用できる。金属としては、例えば金、銀、銅、ニッケル

50

、シリコン、アルミニウム、鉄およびステンレス鋼などが使用できる。ノックスチック上では、例えばポリイミド、ポリカーボネート、フルボルキン系開環重合体およびその水素添加物等を使用することができる。さらにこれらの基板の形状は塊状、板状、フィルム形状など特に制限されるものではない。

#### 【0048】

上記のような基体上に本発明の組成物の塗膜を形成するには、例えばスプレー法、ロールコート法、カーテンコート法、スピンドルコート法、ワイヤーコート法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、インクジェット法などの適宜の方法により塗布した後、分散媒を除去することにより実施することができる。

#### 【0049】

塗膜形成は非酸化性雰囲気下で実施されることが好ましい。このような雰囲気を実現するためには、酸素、二酸化炭素等の酸化性物質を実質的に含有しない雰囲気とすればよく、具体的には、窒素、水素、希ガスおよびこれらの混合ガス中の雰囲気が好ましく使用できる。

#### 【0050】

上記分散媒除去は、室温で静置することにより分散媒が自然に蒸散するのを待ってもよいが、加熱することにより一層効果的に分散媒の除去が行える。分散媒除去において加熱する場合には、オーブン、ホットプレート等の適当な加熱器具を用い、通常100～300°C程度の温度で、1～120分程度の加熱で十分である。

#### 【0051】

塗膜の膜厚は、本発明のシリコン膜形成用組成物に含有されるシリコン粒子の粒径により異なるが、例えば0.001～10μmとすることができ、好ましくは0.01～5μm程度となるように塗布する。なお、上記膜厚は分散媒除去後の膜厚として理解されるべきである。

#### 【0052】

上記の如く形成された塗膜は、次いで、光および／または熱処理を施されることにより多結晶シリコン膜とすることができる。

#### 【0053】

上記光処理に際しては、可視光線、紫外線、遠紫外線の他、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源として使用することができる。これらの光源としては、好ましくは10～5,000Wの出力のものが用いられる。通常100～1,000Wで十分である。これらの光源の波長は塗膜中のポリシリコン化合物が多少でも吸収するものであれば特に限定されないが170nm～600nmが好ましい。

#### 【0054】

また、上記熱処理は、好ましくは100～1,000°Cで、より好ましくは200～850°Cで、さらに好ましくは250°C～500°Cであり、最も好ましくは250～350°Cの温度で行われる。熱処理の加熱時間は好ましくは10～120分、より好ましくは15～60分である。

#### 【0055】

上記光処理および／または熱処理は非酸化性雰囲気下で行うことが好ましく、窒素、アルゴン、水素を含有するアルゴンあるいは水素を含有する窒素の雰囲気下で行うことがさらに好ましい。

#### 【0056】

本発明者の研究によれば、本発明の上記シリコン膜の形成法で得られる多結晶シリコン膜と同様の性能を示す多結晶シリコン膜が下記方法（A）または（B）によっても同様に製造できることが明らかにされた。

#### 【0057】

10

20

30

40

50

(A) 基体上に、上記と同じシリコン粒子と分散媒を含有する組成物の塗膜を形成し、次いで溶融結着する、多結晶シリコン膜の形成方法。

**【0058】**

(B) 基体上に、上記と同じシリコン粒子と分散媒を含有する組成物の塗膜を形成し、次いで、高次シランを溶媒の存在下または不存在下で塗布し、次いで熱および／または光で処理する、多結晶シリコン膜の形成方法。

**【0059】**

(A) の方法において、基体、シリコン粒子および分散媒としては、本発明の前記方法において用いられるものと同じものが使用できる。

**【0060】**

形成された塗膜は、次いで、溶融結着することにより、多結晶シリコン膜とすることができる。

10

**【0061】**

ここで溶融結着とは、塗膜中に含有されるシリコン粒子の少なくとも表層部を短時間のうちに溶融させ、隣接する他のシリコン粒子と結着させることにより、全体としてシリコン膜を形成することをいう。

**【0062】**

このような溶融決着を行うには、例えばアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源とした光照射により実施することができる。これらの光源としては、好ましくは10～5,000Wの出力のものが用いられる。通常100～1,000Wで十分である。これらの光源の波長は170nm～600nmが好ましい。

20

**【0063】**

また、パルス幅1.5ms以下の閃光発光によっても溶融結着を実現することができる。

**【0064】**

閃光の照射は、閃光放電ランプ（またはフラッシュランプ）で行うことができる。閃光放電ランプとしては、例えば発光用希ガスが封入された、石英ガラスの棒状放電容器からなるものが用いられる。これらの閃光放電ランプとしては、例えば電流密度1.5～3.0kA/cm<sup>2</sup>で1回の閃光発光をするものが好ましく用いられる。その例は、例えば特開2001-185088号公報に開示されている。照射回数は1回～複数回ができる。照射時の温度は、例えば-273℃～1,000℃の広範囲に亘ることができる。また、照射時の雰囲気は特に限定されないが、非酸化性雰囲気下で実施するのが好ましい。非酸化性雰囲気としては前記したと同様の雰囲気が用いられる。

30

**【0065】**

上記(B)の方法において、使用できる基体、および基体上にシリコン粒子と分散媒を含有する組成物の塗膜を形成する方法については(A)の方法の場合と同様である。

**【0066】**

次いで、上記の塗膜上に、例えば前記式(1)-1で表される鎖状シラン化合物、前記式(1)-2で表される環状シラン化合物および前記式(1)-3で表されるかご状シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物、または上記シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物に150～450nmの波長光を含む放射線を照射して得られる高次シランを溶媒の存在下または不存在下で塗布する。上記シラン化合物としては、シクロペンタシラン、シクロヘキサシランおよびシリルシクロペンタシランよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましい。

40

**【0067】**

上記シラン化合物を塗布する際に使用できる溶媒としては、前述した本発明のシリコン膜形成用組成物が含有することのできる分散媒と同様のものを使用することができる。溶媒を使用する場合、溶液中のシラン化合物の濃度は1～30質量%とすることができる。

**【0068】**

50

この上うな組成物を塗布する際に日、上記(A)の方法において、シリコン粒子および分散媒を含有する組成物を塗布する場合と同様に実施することができる。

#### 【0069】

シラン化合物の塗布量は、溶媒除去後に少なくともすべてのシリコン粒子がシラン化合物に埋没する量とすることが好ましい。

#### 【0070】

上記の如く形成された塗膜は、次いで、光お上がりまたは熱処理を施されることにより多結晶シリコン膜とすることができる。光お上がり／または熱処理に際しては、本発明方法の場合と同様の条件で実施することができる。

#### 【0071】

さらに、上述の多結晶シリコン膜を用いて太陽電池を形成することができる。10

#### 【0072】

本発明の多結晶シリコン膜を用いた太陽電池に用いることができる基板としては、太陽電池全体を支持し、補強するものであれば特に限定されるものではなく、透明であるもの、例えば、ガラス、プラスチック等はスーパーストレート型の太陽電池に、金属、セラミック等はサブストレート型太陽電池の基板として使用し得る。また、ステンレス鋼(SUS)、アルミニウム等の金属、セラミックス等を単独または積層構造で用いることができる。また、基板の利用態様に応じて、表面に凹凸を有していても良いし、さらに絶縁膜、導電膜、バッファ層等またはこれらが組み合わされて形成されていてもよい。

#### 【0073】

スーパーストレート型太陽電池において、透明基板上に形成される透明導電層としては、特に限定されるものではなく、例えば、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{InO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、ITO等の透明導電材等の単層または積層層により形成することができる。透明導電層は、抵抗率を低減すると言う観点から、不純物が含有されていてもよいし、光を散乱させるために凹凸が設けられていてもよい。この場合の不純物は、ガリウムやアルミニウム等のII族元素が挙げられる。その濃度は、例えば、 $5 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-1}$  個/ $\text{cm}^3$  が、凹凸高さとしては $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度が挙げられる。透明導電層の膜厚は、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ が挙げられる。これは基板上に、スパッタ法、真空蒸着法、EB蒸着法、常圧CVD法、減圧CVD法、ゾルゲル法、電析法等によって形成することができる。なかでも、透明導電層の透過率や抵抗率を多結晶シリコン太陽電池に適したものに制御しやすいことからスパッタ法が好ましい。20

#### 【0074】

次に、透明導電層上に形成される光電変換層は、シリコン膜のp i n接合、もしくは、p n接合で形成される。ここで、p i n接合の場合、それぞれ、p層を好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、i層は好ましくは $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、n層は好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の厚さとなるように積層する。30

#### 【0075】

また、p n接合の場合、太陽電池の発電層として使用するp層もしくはn層を、好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、発電層として使用しないp層もしくはn層を好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の厚さとなるように積層する。40

#### 【0076】

p層、i層、n層はそれぞれ上述の多結晶シリコン膜形成方法を用いて形成してもよいし、いずれかの層を不純物拡散、もしくは、プラズマCVD法を用いて形成してもよい。また、プラズマCVD法により形成されるp層およびn層は多結晶シリコン膜に限られるものではなく、アモルファスシリコン膜および微結晶シリコン膜で形成されてもよいし、各層の界面にバッファ層を挿入してもよい。なお、不純物拡散およびプラズマCVD法による不純物層の形成工程は当該分野で公知の材料、条件を組み合わせて適宜設定することができる。50

**【0077】**

このとき、発電層として用いられる i 層および p 層または n 層に含まれる不純物のドープ量は、好ましくは  $10^{10} \sim 10^{18}$  atom/cm<sup>3</sup> 程度であり、より好ましくは  $10^{10} \sim 10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup> である。

**【0078】**

発電層として使用しない p 層および n 層に含まれる不純物のドープ量は、好ましくは  $10^{19} \sim 10^{21}$  atom/cm<sup>3</sup> 程度であり、より好ましくは  $10^{20} \sim 10^{21}$  atom/cm<sup>3</sup> である。

**【0079】**

また、上述の多結晶シリコン膜形成法に用いられるシリコン粒子の粒径は、太陽光の散乱による光閉じこめ効果を高めるため、太陽光の波長と同じサイズの 0.35 ~ 2.0 μm のものが少なくとも 5% 以上、好ましくは 20% 以上、もっとも好ましくは 40% 以上含むことが望ましい。含有量がこの範囲を超えて小さい場合は太陽光の散乱による光閉じこめ効果が少なくなるため好ましくない。

**【0080】**

最後に、裏面電極を、 Ag、 Al、 Cu、 Au、 Ni、 Cr、 W、 Ti、 Pt、 Fe、 Mo 等の材料を用いて、スパッタ法や真空蒸着法により、厚さ数 100 nm ~ 1 μm 程度の金属膜の単層、あるいは複数の金属膜を積層することで太陽電池が形成できる。

**【0081】**

また、サブストレート型太陽電池の場合は上述の太陽電池形成手順と逆に裏面反射層を形成した基板上に光電変換層を形成し、光電変換層の上部に透明導電層および集電極である Ag 等の金属膜を積層することで太陽電池が形成できる。

**【0082】****【実施例】**

以下、実施例により本発明を詳述する。本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

**【0083】****合成例 1**

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が 3 L の 4 口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフラン 1 L とリチウム金属 1.8. 3 g を仕込み、アルゴンガスでバブリングした。この懸濁液を 0 °C で攪拌しながらジフェニルジクロロシラン 3.3 g を滴下ロートより添加し、滴下終了後、室温下でリチウム金属が完全に消失するまでさらに 12 時間攪拌を続けた。反応混合物を 5 L の氷水に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物を濾別し、水でよく洗滌した後シクロヘキサンで洗滌し、真空乾燥することにより白色固体 1.40 g を得た。この白色固体 1.00 g と乾燥したシクロヘキサン 1,000 mL を 2 L のフラスコに仕込み、塩化アルミニウム 4 g を加え、攪拌しながら室温下で乾燥した塩化水素ガスを 8 時間バブリングした。ここで別途に、水素化リチウムアルミニウム 4.0 g とジエチルエーテル 4.00 mL を 3 L のフラスコに仕込み、アルゴン雰囲気下、0 °C で攪拌しながら上記反応混合物を加え、同温度にて 1 時間攪拌後さらに室温で 12 時間攪拌を続けた。反応混合物より副生物を除去した後、70 °C、10 mmHg で減圧蒸留を行ったところ、無色の液体が 1.0 g 得られた。このものは IR、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>29</sup>Si-NMR、GC-MS の各スペクトルより、シクロペンタシランであることが判った。このシクロペンタシラン 1.0 g を 1.00 mL のフラスコに入れアルゴン雰囲気下、攪拌しながら 500 W の高圧水銀灯を 20 分間照射した後、キシレン 9.0 g で希釈すると白色沈殿が生じるが、沈殿物を濾過してキシレン可溶性のシラン系塗布液を調整した。この溶液中のシクロペンタシラン濃度を測定したところ、1 重量 % であった。

**【0084】****実施例 1**

単結晶シリコン塊（抵抗率  $2 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ ）を乾式粉碎した平均粒径 100 μm のシリ

10

20

30

40

50

シリコン粉を上水で洗浄後、さらに 1% 濃度の ナフ化水素酸で洗浄したものを 6.0 g と超純水 34.0 g を密化シリコン製のビーズミルに仕込み、窒素雰囲気中、60°C で 50 分間湿式粉碎し、シリコン微粒子を得た。この分散液に ナフ化水素水溶液 (4.8 重量% 品) を 8.3 g と硝酸水溶液 (7.0 重量% 品) を 1.7. 1 g 加えて 2 時間放置後濾別し、超純水にて良く水洗して乾燥させた (なお、処理後の粒子の平均粒径 (メディアン径) は 0.97 μm であり、0.35 ~ 2 μm の粒径のものを 4.2 % 含む。粒径分布を図 1 に示す)。乾燥後の粒子を窒素雰囲気中で脱気したキシレンにて 1.5 重量% 濃度になるよう調整し、ワイヤーコーラーを用いて石英基板に塗布し 200°C で 30 分間乾燥してシリコン微粒子からなる膜を形成した。さらにつきの塗膜上の上記合成例 1 で得られた塗布液をディップコーラーで塗布し 200°C で 30 分間乾燥後、さらに 400°C で 30 分間焼成しシリコン微粒子を連結させた。かくして得られたシリコン膜の膜厚は 5.4 μm であった。シリコン膜の密着性について棒盤目剥離試験を行ったところ、100 / 100 が良好であった。また、このシリコン膜の XRD 分析では、28.5° に (111)、47.4° に (220)、56.3° に (311)、69.3° に (400) に帰属されるピークを示し多結晶体であることが判った。また E S C A 分析では 9.9 eV に金属 Si に帰属されるピークが観察され、表面のダングリングボンド (以下 DB という) を ESR 測定により確認したところ、 $8.8 \times 10^{-6}$  個 / cm<sup>3</sup> であった。このシリコン膜の抵抗率は  $1.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  であった。明暗時の電流測定を行ったところ、 $\sigma_{DARK} = 5.1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 、 $\sigma_{PHOTO} = 4.4 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  となつた。

[ 0 0 8 5 ]

実施例 2

実施例1で行った窒化シリコン製のビーズミルを用いた粉碎後のフッ化水素水溶液と硝酸水溶液での処理時間を変えたときの、粒径とDB密度を表1に示す。

[ 0 0 8 6 ]

【表1】

処理時間	粒子の粒径 ( $\mu$ m)	DB密度 (個/ $\text{cm}^3$ )
0	0. 17	$5.4 \times 10^{18}$
10分	0. 169	$4.0 \times 10^{18}$
30分	0. 164	$7.5 \times 10^{17}$
1時間	0. 158	$2.1 \times 10^{17}$
2時間	0. 150	$8.8 \times 10^{16}$

【 0 0 8 7 】

実施例 3

実施例1で用いた単結晶シリコン塊の替わりにリン原子を $10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup>の濃度でドーピングしたn型のシリコン塊（抵抗率0.1Ωcm）を用いて、他は実施例1と同様にしてシリコン膜を形成した。得られたシリコン膜の膜厚は5.7μmで、密着性評価について碁盤目剥離試験を行ったところ、100/100と良好であった。また、このシリコン膜の抵抗率は1.5×10<sup>2</sup>Ωcmであった。

[ 0 0 8 8 ]

実施例 4

実施例3で用いたn型のシリコン塊に替えてホウ素原子を $10^{18}$  atom/cm<sup>3</sup>の濃

度ドーピングした p 型のシリコン塊（抵抗率  $0.5 \Omega \text{ cm}$ ）を用いて、他は実施例 1 と同様にしてシリコン膜を形成した。得られたシリコン膜の膜厚は  $6.0 \mu\text{m}$  で、密着性評価について基盤目剥離試験を行ったところ、 $100/100$  と良好であった。また、このシリコン膜の抵抗率は  $8.1 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$  であった。

#### 【0089】

##### 実施例 5

実施例 1 と同様にして、シリコン単結晶インゴット（抵抗率  $2 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ ）を乾式粉碎後、窒化シリコン製のビーズミルに仕込み、窒素雰囲気中湿式粉碎、次いでフッ化水素酸水溶液、硝酸水溶液にて洗浄、乾燥、キシレン添加の工程を行い、平均粒子径  $0.15 \mu\text{m}$  のシリコン微粒子のキシレン分散液を得た。この分散液を窒素雰囲気中でワイヤコーダーを用いてガラス基板に塗布し  $200^\circ\text{C}$  で 30 分間乾燥してシリコン微粒子からなる膜を形成した。このシリコン膜に波長  $308 \text{ nm}$  の XeCl のエキシマレーザー光を  $3.700 \text{ J/m}^2$  照射してシリコン微粒子を溶融結着させた。レーザー照射後のシリコン膜の膜厚は  $5.0 \mu\text{m}$  で、密着性について基盤目剥離試験を行ったところ  $100/100$  と良好であった。また、このシリコン膜の抵抗率は  $1.5 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$  であった。

#### 【0090】

##### 実施例 6

実施例 4 の XeCl のエキシマレーザーに替えて、キセノンガスを封入したフラッシュランプをパルス幅  $0.5 \text{ ms}$  で  $300,000 \text{ J/m}^2$  照射してシリコン微粒子を溶融結着させた。レーザー照射後のシリコン膜の膜厚は  $5.5 \mu\text{m}$  で、密着性について基盤目剥離試験を行ったところ、 $100/100$  と良好であった。また、このシリコン膜の抵抗率は  $1.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$  であった。

#### 【0091】

##### 実施例 7

厚さ  $1 \text{ mm}$  のガラス基板上に裏面反射層として Ag  $0.5 \mu\text{m}$  と ZnO  $0.05 \mu\text{m}$  をスパッタ法で積層して形成したものを基板として使用し、該基板上に実施例 1 と同様にして n 型結晶シリコン膜、i 型結晶シリコン膜、n 型結晶シリコン膜の順に積層した。

#### 【0092】

なお、p 層、i 層、n 層は、それぞれ、表 2 に示すシリコン微粒子を 2 時間エッチングして使用し、設定膜厚に応じてディップコートの条件を変更する以外には実施例 1 と同一条件で製膜を実施した。なお、p 層および n 層の製膜に使用したシリコン粒子は i 層製膜時に使用したシリコン粒子と同一条件で形成したシリコン粒子から  $0.05 \mu\text{m}$  以上の粒子を取り除いたものを使用した。

#### 【0093】

製膜後に断面の厚さを測定したところ各層の平均厚さは p 層が  $0.1 \mu\text{m}$  、i 層が  $5 \mu\text{m}$  、n 層が  $0.1 \mu\text{m}$  であった。なお、i 層製膜時に使用したシリコン微粒子中には  $0.35 \sim 2 \mu\text{m}$  の粒径のものを 42 % 含まれていた。

#### 【0094】

##### 【表 2】

	粒子の粒径 ( $\mu\text{m}$ )	不純物ドープ濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ )
p 層	$<0.05$	$8.6 \times 10^{20}$
i 層	0.17	なし
n 層	$<0.05$	$5.3 \times 10^{20}$

10

20

30

40

50

## 【0095】

次に、ITOを光入射側の説明導電膜上にCO<sub>x</sub> 1 μm、集電極上にCrAg柵型電極O<sub>x</sub> 5 μmをスパッタ法で製膜して太陽電池を作成した。

得られた太陽電池セルの電気特性はI<sub>s c</sub> = 2.5, 2 mA, V<sub>o c</sub> = 0, 5.5 V, F. F. = 0, 73, e f f. = 10, 1%となった。

## 【0096】

実施例8

ステンレス製ジャーの中に液体窒素を入れ、その中に単結晶シリコン塊（抵抗率2 KΩ cm）をステンレス棒で粉砕した。十分、粉砕した後、窒素下でステンレス製筒を用いて粉砕物を篩分けした。得られたシリコン微粒子の粒径とDB密度を表3に示した。

10

## 【0097】

## 【表3】

粒子の粒径 (μm)	DB密度 (個/cm <sup>3</sup> )
30~100	7.9×10 <sup>15</sup>
10~30	9.7×10 <sup>15</sup>
<10	2.1×10 <sup>16</sup>

20

## 【0098】

上記<10 μm以下のシリコン粒子1.6 gを脱水脱氣したキシレン8.4 gに分散し、さらに合成例1で得られたキシレン可溶性のシラン溶液1.5 gを加えて塗布液を調整した。この塗布液を窒素雰囲気中で、予め0, 1%フッ酸で自然酸化膜を除去した抵抗率0, 1 Ω cmのN型シリコン基板上にワイヤコーダーにて膜厚10 μmに塗布したものを150°Cで30分間加熱し、さらに300°Cで1時間加熱処理を施してシリコン粒子を接着させた。かくして得られた基板の塗布膜上にさらにシランガスとボランガスを用いてプラズマCVDにてホウ素ドープされたシリコン膜を形成し、n-i-p型の太陽電池セルを作製した。得られたセルをAM 1.5 (100 mW/cm<sup>2</sup>) の疑似太陽光を照射して太陽電池特性を評価したところ、開放電圧=0, 4.8 V、短絡電流=1.8 mA/cm<sup>2</sup>、フルファクター=0, 35、変換効率=3, 5%であった。

30

## 【0099】

比較例1

i層製膜時のシリコン微粒子のエッチングを実施しない以外には実施例7と同様にして太陽電池を作成した。なお、得られた太陽電池セルの電気特性はI<sub>s c</sub> = 2.2, 3 mA, V<sub>o c</sub> = 0, 4.8 V, F. F. = 0, 66, e f f. = 7, 06%となった。

## 【0100】

表3よりシリコン粒子のDB密度が多いために実施例7と比較して特性が低下しているものと予想される。

## 【0101】

比較例2

i層製膜時に使用するシリコン微粒子のエッチングを1時間にする以外には実施例7と同様にして太陽電池を作成した。なお、得られた太陽電池セルの電気特性はI<sub>s c</sub> = 2.4, 0 mA, V<sub>o c</sub> = 0, 5.2 V, F. F. = 0, 70, e f f. = 8, 74%となった。

40

## 【0102】

表3より比較例1よりDB密度は少ないが、DB密度が1e+17個/cm<sup>3</sup>以上であるため、十分な太陽電池特性が得られていないものと予想される。

## 【0103】

比較例3

i層製膜時に使用するシリコン微粒子として0, 0.5 μm以上の取り除いたものを使用す

50

る以外には実施例 7 と同様にして太陽電池を作成した。このとき、i 層製膜時に使用したシリコン微粒子中には  $0.35 \sim 2 \mu\text{m}$  の粒径のものは 1 % 以下であった。なお、得られた太陽電池セルの電気特性は  $I_{sc} = 23.3 \text{ mA}$ ,  $V_{oc} = 0.53 \text{ V}$ ,  $F.F. = 0.72$ ,  $e.f.f. = 8.89\%$  となった。

#### 【0104】

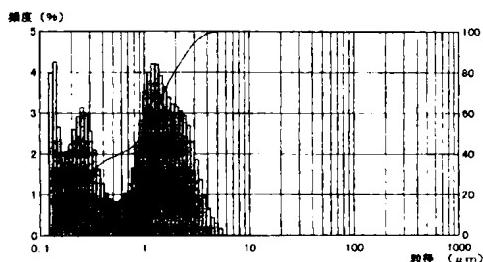
実施例 7 と比較して  $I_{sc}$  のみ大きく低下していることから光閉じ込め効果が減少し、太陽電池特性が低下しているものと予想される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で用いたシリコン粒子の粒度分布。

【図 1】

図1



## プロントン(ア)の続X

- (72) 発明者 加藤 仁史  
東京都中央区築地二丁目11番24号 シヤノ・スバル株式会社内
- (72) 発明者 早川 尚志  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シヤノ株式会社内
- (72) 発明者 山本 皓史  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シヤノ株式会社内
- (72) 発明者 遠藤 喜之  
神奈川県川崎市川崎区南渡田町1番地1号 株式会社国際基盤材料研究所内
- (72) 発明者 竹内 安正  
神奈川県川崎市川崎区南渡田町1番地1号 株式会社国際基盤材料研究所内

Fターミ(参考) 4G072 AA01 BB09 BB12 GG03 HH01 HH03 JJ13 JJ16 JJ18 LL15  
MM26 NN21 QQ06 UU02  
4J038 AA011 HA066 HA436 KA06 PA17 PA19 PC02 PC03 PC08  
5F051 AA03 CB04 CB13 CB25 CB29 DA04  
5F052 AA02 AA24 AA25 BB01 BB02 BB06 BB07 CA04 CA07 CA10  
DA01 EA13 JA09  
5F053 AA50 BB09 DD01 FF01 GG02 HH10 LL05 RR05